

0- 790398

На правах рукописи

Канунников Кирилл Борисович

**СИНТЕЗ НОВЫХ P,N-СОДЕРЖАЩИХ КОРАНДОВ И
КРИПТАНДОВ**

02.00.08—Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2011

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук
Карасик Андрей Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Пудовик Михаил Аркадьевич

доктор химических наук, профессор
Черкасов Рафаэль Асхатович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии
наук Институт металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева РАН

Защита состоится 30 ноября 2011 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 27 октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Тороп

Торопчина А.В.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000662923

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современную координационную и супрамолекулярную химию, а также молекулярное конструирование новых материалов невозможно представить без таких макроциклических соединений, как краун-эфиры и криптанды, каликсарены, порфирины и циклодекстрины. Гетероатомы, включенные в макроциклический скелет этих соединений, способны образовывать множественные связи с ионами и нейтральными молекулами-«гостями» обуславливая эффективность и селективность связывания последних. Введение атома фосфора в скелет макроциклических соединений приводит к достаточно существенному изменению их свойств. Это связано со способностью атома фосфора изменять свое координационное число от 1 до 6, а также связывать и стабилизировать переходные металлы в низких степенях окисления. Однако фосфорсодержащие макроциклы изучены заметно слабее их кислород-, сера-, азотсодержащих аналогов, поскольку обычно образуются в виде смеси стереоизомеров из-за достаточно высокого барьера инверсии атома фосфора.

Таким образом, основной проблемой на пути широкого использования фосфорсодержащих макроциклов является отсутствие удобных стереоселективных методов получения данных соединений, а решение этой проблемы является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является развитие методологии синтеза новых P, N – содержащих корандов и криптандов, исследование пространственного строения и динамического поведения в растворах этих новых макроциклических систем, а также особенностей их координации с ионами переходных металлов.

Научная новизна. Разработан общий метод синтеза P,N – содержащих корандов и криптандов на основе реакций молекулярной ковалентной сборки в трехкомпонентной системе: вторичный дифосфин, формальдегид и первичный амин или диамин.

За счет реакций в системе 1,3-бис(мезитилфосфино)пропана, формальдегида и первичных аминов был существенно расширен ряд 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов, представляющих собой недавно открытый тип 16-членных макроциклических соединений. Отмечена удивительная стереоселективность реакции – образование единственного RSSR-стереоизомера с хорошим выходом. В результате синтезированы новые макроциклические тетрафосфины, включая гибридные с пиридилными заместителями при атомах азота, а также оптически активные лиганды. Изучены комплексообразующие свойства полученных соединений на примерах комплексов меди (I). Впервые показаны взаимопревращения соединений с хиральными заместителями у атома азота.

Впервые при использовании 1,4- и 1,5-бис(мезитилфосфино)алканов синтезированы два новых класса соединений – восемнадцатичленные и двадцатичленные макроциклы. Отмечена особенность этого процесса для восемнадцатичленного коранда – образование отличного от шестнадцатичленного и двадцатичленного коранда стереоизомера с SSSS/RRRR конфигурацией атомов фосфора.

Получен первый пример синтеза аминометилфосфиновых криптандов за счет процесса ковалентной самосборки в системе 1,3-бис(метилфосфино)пропан – формальдегид – первичный диамин.

Практическая значимость работы. Разработан удобный метод получения новых типов корандов и криптандов. Полученные макроциклические тетрафосфины способны стать основой для создания принципиально новых катализаторов, экстрагентов, рецепторов и молекулярных контейнеров. Варьирование заместителей при атомах азота даёт возможность существенно изменять свойства полученных соединений, тем самым расширяя возможности применения.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на итоговых научных конференциях Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2009-2011), XVIII Международной конференции по химии фосфора (Польша, 2010), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009), Международной конференции по элементоорганической и координационной химии (Н.Новгород, 2008, 2010), XV Международной конференции по химии соединений фосфора, Санкт-Петербург 2008.

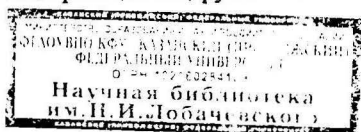
Работа выполнена в соответствии с темой Института «Разработка методов синтеза соединений со связью фосфор-углерод и фосфор-кислород – основы создания функциональных материалов нового поколения» (номер государственной регистрации № 012001157528). Работа поддержана грантами DAAD (Leonard Euler program), Volkswagen (I/82 020), РФФИ (№ 06-03-32754, № 09-03-99011-р-офи, № 10-03-00380а), РФФИ - ННИО (№ 09-03-91338), Министерства образования и науки Российской Федерации (НШ -3774.2008.3, НШ-3831.2010.3).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в международных журналах, а также тезисы 6 докладов на различных конференциях и симпозиумах.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 148 страницах печатного текста, содержит 16 рисунков. Состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (192 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Существует два основных подхода к синтезу фосфорсодержащих макроциклов (корандов) – это реакции в условиях сверхразбавления и темплатный синтез. Оба подхода имеют существенные ограничения. Так, реакции в условиях сверхразбавления имеют низкую стереоселективность и дают смеси стереоизомеров с различной конфигурацией атомов фосфора. Синтез на матрице переходного металла осложняется получением исходных предорганизованных комплексов, а также проблемой удаления иона металла из координационной сферы макроцикла. До настоящей работы был получен единственный пример стереоселективного получения фосфор- и азотсодержащих корандов за счет ковалентной самосборки в смеси 1,3-бис(арилоксиметилфосфино)пропана, формальдегида и бензиламина. Распространение этой реакции на другие типы амин-



нов и дифосфинов позволяет превратить её в хороший метод конструирования фосфор- и азотсодержащих корандов. В качестве исходных фосфорсодержащих соединений были выбраны α,ω -бис(мезитилфосфино)алканы – 1,3-бис(мезитилфосфино)пропан **1**, 1,4 – бис(мезитилфосфино)бутан **2** и 1,5-бис(мезитилфосфино)пентан **3**.

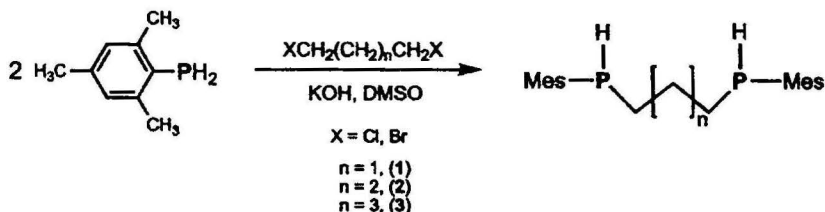


Схема 1 – Получение α,ω -бис(мезитилфосфино)алканов

Дифосфины **1-3** были получены при взаимодействии мезитилфосфина с α,ω -дигалогеналканами в сверхосновной среде с хорошими выходами (схема 1). Дифосфины **2** и **3** были синтезированы впервые.

Действительно, оказалось, что дифосфины **2** и **3**, как и описанный ранее дифосфин **1**, вступают в реакцию конденсации с формальдегидом и бензиламином, образуя первые представители двух новых типов фосфор- и азотсодержащих корандов – 1,10-диаза-3,8,12,17-тетрафосфациклооктадекан **5** и 1,11-диаза-3,9,13,19-тетрафосфациклоэйкозан **6** (схема 2). Как и в случае синтеза соединения **4**, реакция протекает как ковалентная самосборка, без использования условий сверхразбавления и темплатных агентов.

Целевые макроциклы получены с высокими выходами и представляют собой кристаллические вещества. Синтезированные соединения устойчивы к окислению на воздухе и хорошо растворимы в таких органических растворителях, как хлороформ, дихлорметан, ацетон, бензол. Совокупность данных ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и результаты элементного анализа подтверждают структуру и состав этих соединений.

В MALDI-масс-спектрах 1,10-дибензил-3,8,12,17-тетраметизил-1,10-диаза-3,8,12,17-тетрафосфациклооктадекана **5** и 1,11-дибензил-3,9,13,19-тетраметизил-1,11-диаза-3,9,13,19-тетрафосфациклоэйкозана **6** наблюдались пики масс ионов с m/z равными 1043 и 1071 соответственно, что соответствует молекулярным ионам искомым восемнадцати- и двадцатичленных гетероциклических тетрафосфинов.

Обращает на себя внимание расположение сигнала в спектре ЯМР ^1H метиленовой группы фрагмента $-\text{PCH}_2\text{N}-$ в аномально сильных полях (около 2.8 м.д.) (рисунок 1). Обычно значение химического сдвига этого протона в циклических аминометилфосфинах изменяется от 3.5 до 4.0 м.д. Мы предполагаем, что наличие сильнополюсного сигнала метиленовых групп $-\text{PCH}_2\text{N}-$ фрагмента может рассматриваться как аналитический признак образования макроциклов данного типа. Схожесть сигналов скелетных атомов макроциклов **4-6** указывает на сходное конформационное поведение в растворах.

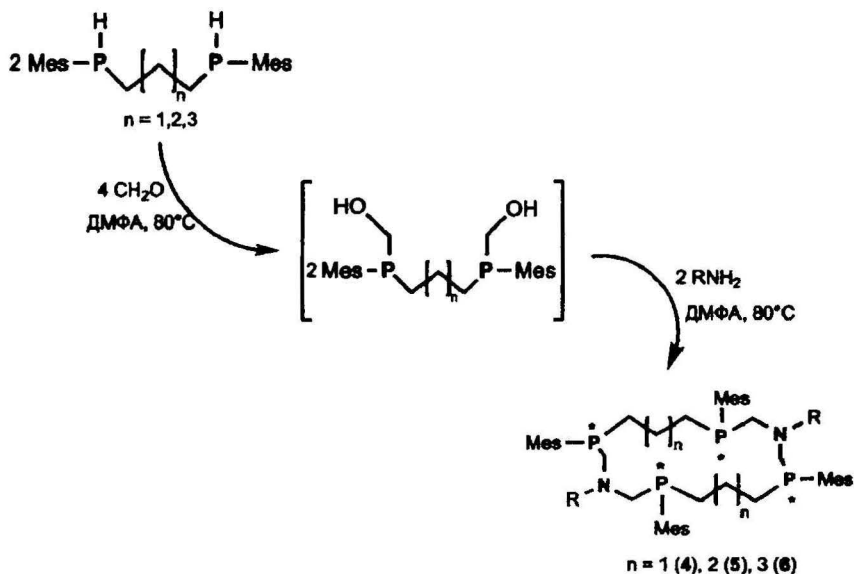


Схема 2 – Синтез 16-, 18- и 20-членных макроциклов

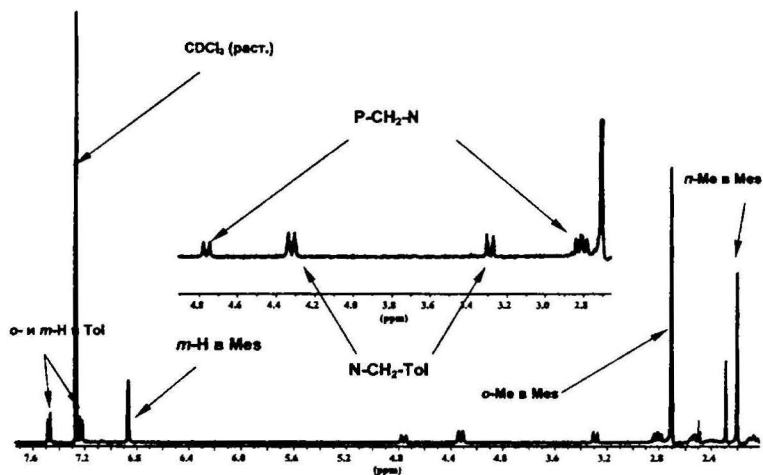


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) тетрафосфациклогексадекана 4

Структура корандов 5-6 была подтверждена рентгеноструктурным анализом (рисунок 2). Структура соединения 4 была описана ранее. Было обнаружено, что в случае 16- и 20-членных рацемических тетрафосфинов 4 и 6 атомы фосфора имеют *RSSR*-конфигурацию (мезоформа), а в случае 18-членного ко-

ранда – это рацемическая смесь *SSSS*- и *RRRR*-стереоизомеров. Мы предполагаем, что данная особенность конфигурации этого соединения объясняется строением исходного дифосфина.

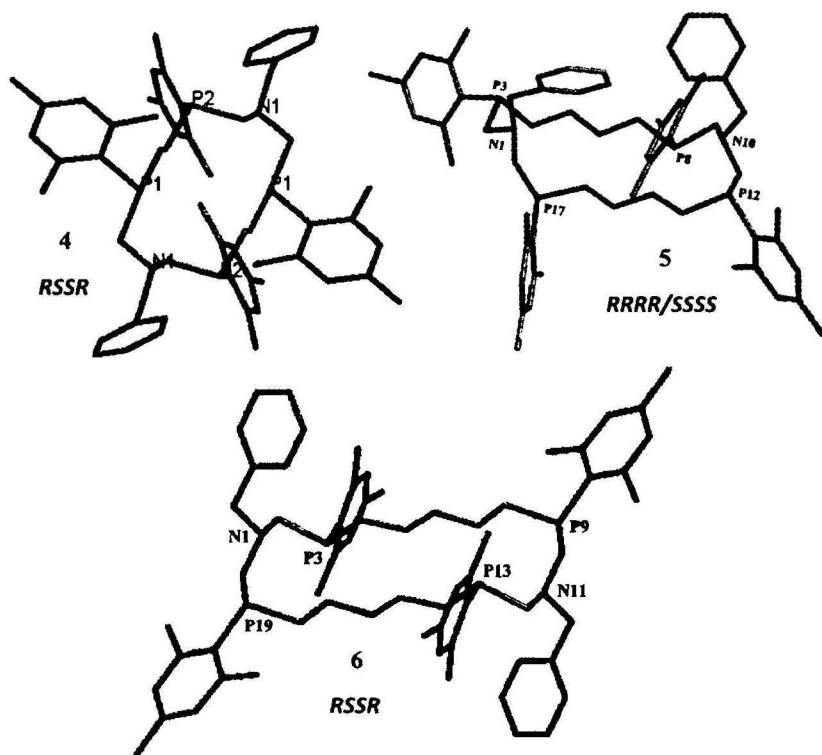


Рисунок 2 – Геометрия молекул 16-, 18- и 20-членных макроциклов 4,5 и 6

Молекулы соединений 4 и 6 в кристаллах находятся в частном положении в центре симметрии. Молекула соединения 5 в кристалле в общем положении, но поскольку кристалл центросимметричный, это соединение также является истинным рацематом. Следует отметить, что в конформации 16-, 18- и 20-членных гетероциклов наблюдаются определенные закономерности: углеродные цепочки между атомами фосфора (фрагменты $-\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{P}-$ ($n=1, 2, 3$)) имеют плоскую зигзагообразную конформацию. Цепочки параллельны друг другу, и соединены мостиковыми фрагментами $-\text{PCH}_2\text{NCH}_2\text{P}-$. Фрагменты имеют гош-гош конформацию относительно связей N-C. Поскольку 16- и 20-членные гетероциклические молекулы 4 и 6 находятся в центре симметрии, НЭП противолежащих атомов фосфора направлены в противоположные стороны от плоскости макроцикла.

Таким образом, увеличение длины углеродного мостика в дифосфине приводит к постепенному увеличению расстояния между фосфинометильными фрагментами.

Наиболее перспективными в катализе и молекулярном распознавании могут быть 16-членные макроциклы, так как все 4 атома фосфора сближены на минимальное расстояние, а следовательно, велика вероятность их одновременного участия в связывании с ионами металлов или другими частицами.

На примере синтеза 16-членных макроциклов 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканового ряда были изучены различные условия проведения синтеза (порядок смешения реагентов, температура, растворитель, время реакции), а также возможность использования различных достаточно основных первичных аминов, включая функционально замещенные и хиральные.

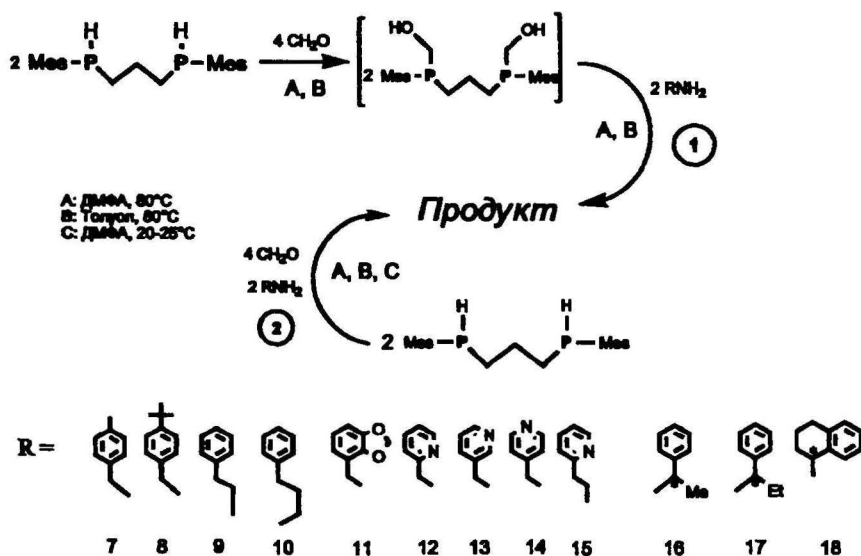


Схема 3 – Синтез функционализированных корондов

Показано, что синтез корондов может быть проведен двумя способами (схема 3). По первому – сначала синтезируется соответствующий исходный бис(оксиметилмезитилфосфино)алкан. На второй стадии данного процесса полученный диол взаимодействует с амином. Второй способ заключается в смешении всех исходных реагентов одновременно. При сравнении этих методик оказалось, что во втором случае происходит снижение выхода и заметно увеличивается время образования кристаллического продукта.

Кроме того, установлено, что диметилформамид может быть заменен на толуол или тетрагидрофуран, а температура реакции снижена до комнатной. Время проведения реакции достаточно сильно зависит от всех этих факторов, а также

от типа амина, но в основном определяется не достижением равновесия с преобладанием макроциклического продукта, а с образованием кристаллов тетрафосфациклогексадеканов. При всех вариациях условий не происходит изменение направления реакции.

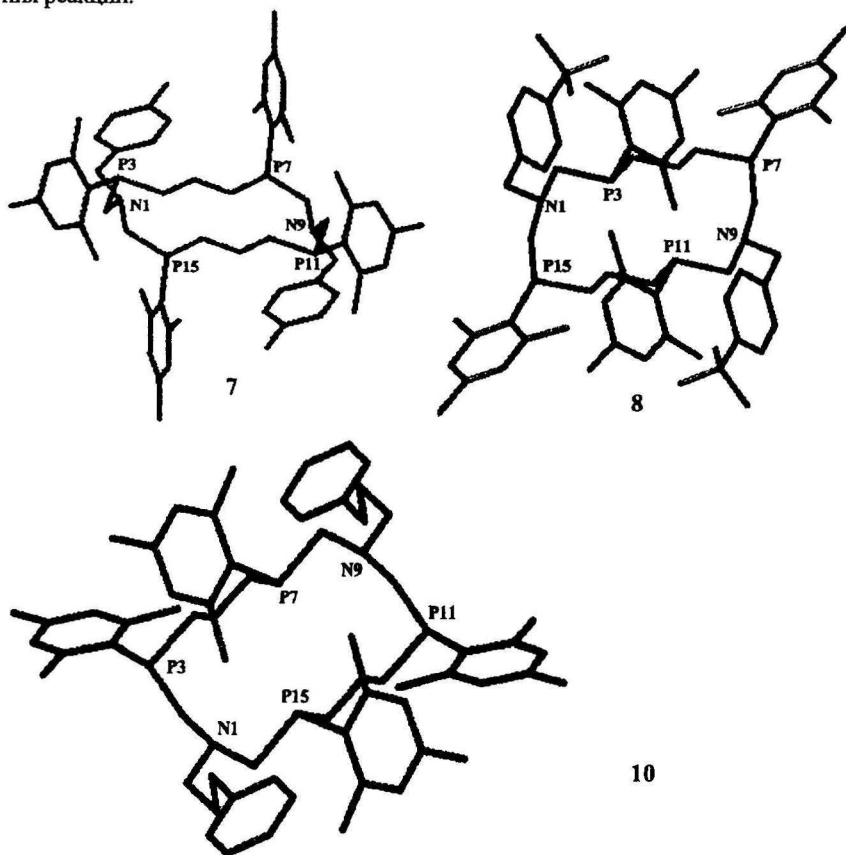


Рисунок 3 – Геометрия молекул 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов 7, 8 и 10

Описанным выше методами нами синтезирован репрезентативный ряд 16-членных макроциклов с различными заместителями у атомов азота. Обращает на себя внимание синтез соединений 9, 10 и 15, так как обычно алифатические амины в реакциях конденсации образуют олигомерные продукты.

Спектры ЯМР ^1H соединений 11-15 схожи в части сигналов метиленовых протонов 16-членного макроцикла. Так, протоны метиленовых групп алифатического мостика, разделяющего атомы фосфора, в виде двух групп мультиплетов расположены в области 1.6 м.д. и 2.2 м.д. (частично перекрываются с сигналами метильных групп мезитильных радикалов). Сигналы атомов углерода метилено-

вых $-PCH_2N-$ групп соединений 11-15 регистрируются в спектре ЯМР $^{13}C\{H\}$ в виде уширенных дублетов. Во всех случаях в ЯМР 1H спектрах наблюдается описанный выше сигнал в области 2.7 м.д., являющийся аналитическим признаком образовавшегося макроцикла. Протоны двух экзоциклических метиленовых групп $-CH_2P-$ магнитно неэквивалентны и в соединениях 12-15 регистрируются в виде двух дублетов. Сигналы протонов в пиридильном кольце регистрируются в виде двух дублетов в случае 4-аминопиридина (14), синглета, двух дублетов и дублета дублетов в случае 3-аминопиридина (13), системы четырех дублета дублетов для 12 и 15. На основе полученных данных был сделан вывод об образовании во всех случаях одного *RSSR*-стереоизомера макроцикла и схожести конформационного поведения всех 16-членных макроциклов.

Рентгеноструктурным анализом подтверждена структура соединений 11 и 12 (рисунок 4). Структура тетрафосфинов так же как и на ранее полученных примерах подобных соединений, соответствуют *RSSR*-изомеру 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана.

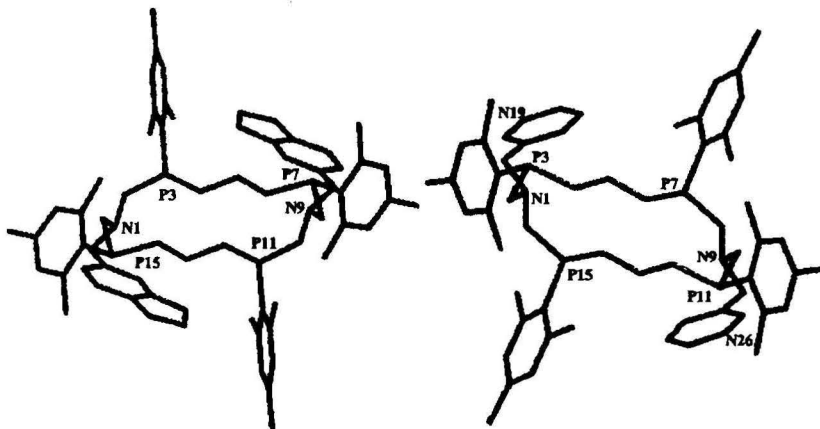


Рисунок 4 – Геометрия молекул 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов 11 и 12

Наиболее значимые отличия в строении корандов 9-15 связаны с пространственным расположением и свойствами экзоциклических заместителей при атомах азота. Все заместители у атома азота псевдоаксиальны, а НЭП атома азота направлены внутрь полости макроциклов.

Бензильное кольцо заместителей при атомах азота в соединениях 9 и 10 благодаря увеличению длины алифатической цепочки располагается над и под плоскостью макроцикла. РСА показал, что в соединении 12 расстояние от *ortho*-атома углерода пиридинного фрагмента (вероятной позиции атома азота в комплексе) до атомов фосфора, НЭП которых направлены в сторону этого заместителя, составляет 4.6 и 5.5 Å соответственно. При таком расположении донорных центров образование хелатных $P,N-$ и $P,P,N-$ комплексов с переходными металлами является вполне вероятным. В случае мета- и пара-производных пи-

ридина донорный атом азота удален от атомов фосфора и может быть использован для конструирования MOF (Metal-Organic Frameworks, полиядерных комплексов с заданной трехмерной архитектурой).

Оптически активные макроциклы широко применяются в химии, главным образом в молекулярном распознавании и асимметрическом катализе. При этом количество публикаций с описанием методов синтеза хиральных макроциклических фосфинов ограничено лишь несколькими примерами. Нами было показано, что реакция Манниха 1,3-бис(арилфосфино)пропана, формальдегида и оптически активных первичных аминов приводит к образованию *RSSR*-изомеров соответствующих 1,9-дибензил-3,7,11,15-тетраметзилитил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов **16-18** – новых хиральных 16-членных макроциклических тетрафосфинов. Процесс протекает аналогично получению ахиральных макроциклов и приводит к образованию единственного стереоизомера из восьми возможных, что может быть объяснено реализацией процесса ковалентной самосборки. Структура корандов **16-18** доказана при помощи ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектроскопии.

Наличие хирального экзоциклического заместителя приводит к магнитной неэквивалентности двух частей молекулы. Так, в спектрах ЯМР ^1H соединений **16** и **17** наблюдаются два дублета метильных и два мультиплета метиновых групп заместителя $-\text{C}^*\text{H}$. В виде двух синглетов детектируются сигналы *орто*-метиловых заместителей в мезитиловых радикалах, а протоны $-\text{PCH}_2\text{N}$ - групп – в виде четырех независимых групп сигналов. Во всех случаях мы наблюдали характерные для данного класса соединений сигналы протона $-\text{PCH}_2\text{N}$ - группы в области 2.5 м.д., что позволяет отнести полученные соединения к 16-членным макроциклам.

Строение макроциклов **16 - 18** было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 5). Конфигурация четырех хиральных атомов фосфора у этих тетрафосфинов соответствует *RSSR*-стереоизомеру. Конформация макроцикла схожа с конформацией ранее полученных 1,9-дибензил-3,7,11,15-тетраметзилитил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов.

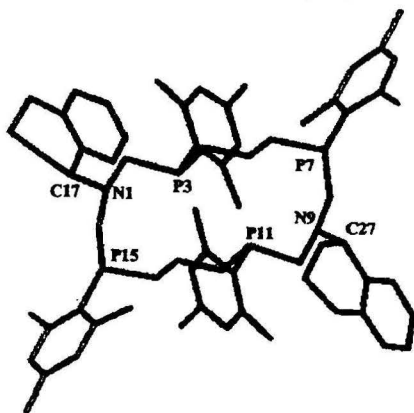


Рисунок 5 – Геометрия молекулы 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана **18**

Расстояние между атомом фосфора РЗ и хиральным атомом углерода С17 составляет 3.32 Å. Это расстояние достаточно мало, что создает предпосылки для хиральной индукции в металлокомплексах.

Таким образом, было показано, что использование широкого ряда функционализированных и хиральных аминов с различной основностью не сказывается на направлении реакции. Нам удалось продемонстрировать универсальность реакции самосборки.

Отличительной чертой процесса ковалентной самосборки является обратимость всех стадий реакции, а, следовательно, предполагает, что разрыв и образование Р-С связей во фрагменте Р-CH₂-N является обратимым. Это должно было сказаться на поведении данного типа корандов в растворах и реакциях комплексообразования.

Было обнаружено, что вскоре после растворения 16-членных макроциклов в спектрах ЯМР ³¹P появляется набор дополнительных сигналов. Равновесие достигается через несколько суток. Важно отметить, что число, интегральные интенсивности и химические сдвиги этих дополнительных сигналов близки для всех изученных нехиральных Р,N-содержащих корандов. Во всех случаях сигнал исходного коранда оставался преобладающим, что указывает на его термодинамическую предпочтительность.

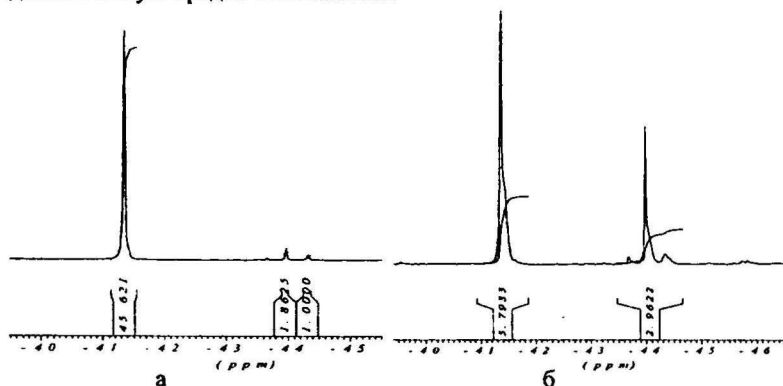


Рисунок 6 – Спектры ЯМР ³¹P{H} (160 МГц, CDCl₃) соединения 4, снятые через 2 часа после растворения (а) и через неделю (б)

Так, в спектрах ЯМР ³¹P 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана 4 через несколько часов после растворения появляются сигналы в области -44.1, -44.4 и -44.7 м.д. (рисунок 6) Интенсивность этих сигналов постепенно увеличивается. Через 7 дней спектральная картина перестает изменяться. В равновесной смеси относительная интегральная интенсивность сигнала с химическим сдвигом -41.2 м.д., относящегося к 4, составляет 66%. Химические сдвиги новых сигналов позволяют отнести их к другим изомерам 16-членных корандов, хотя нельзя исключить и образования продуктов сужения цикла – 8-членных 1,3,7-азадифосфациклооктанов.

Для хиральных 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов также оказалась свойственна достаточно высокая конфигурационная подвижность.

Так, в спектрах наряду с сигналами *RSSR*-изомера появляются и постепенно увеличиваются сигналы в области -39 – -42 м.д. (рисунок 7). Учитывая близость химических сдвигов новых сигналов к химическим сдвигам исходных макроциклов, мы предполагаем, что они также относятся к другим стереоизомерам. Равновесие устанавливается в течение нескольких дней.

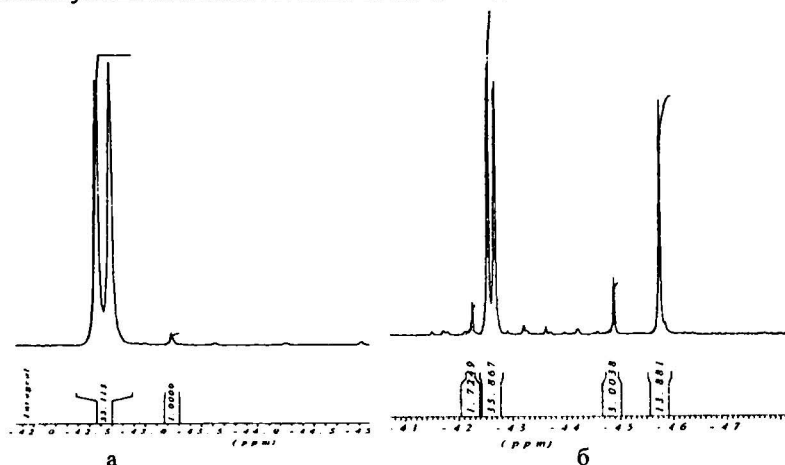


Рисунок 7 – Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (160 МГц, CDCl_3) соединения 16, снятые через 2 часа после растворения (а) и через несколько суток (б)

Высокая скорость инверсии атомов фосфора в макроцикле, вероятно, связана с лабильностью связей в системе $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$. Так, необычная картина наблюдается в растворе эквимольной рацемической смеси энантиомеров *19-R* и *19-S* (схема 4).

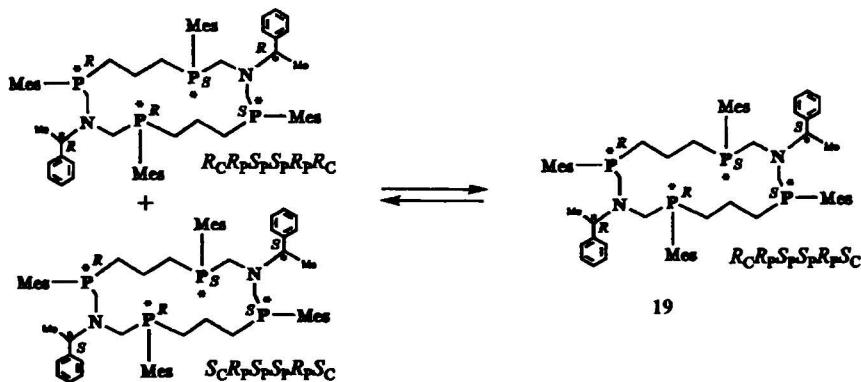


Схема 4 – Межмолекулярный обмен аминотимильными фрагментами в тетрафосафациклодексане 19

Наряду с ожидаемыми сигналами других стереоизомеров в смеси появился новый дополнительный сигнал при -44.9 м.д. (рисунок 8). Мы предположили, что лабильность ковалентных связей приводит к межмолекулярному обмену аминотетильными фрагментами.

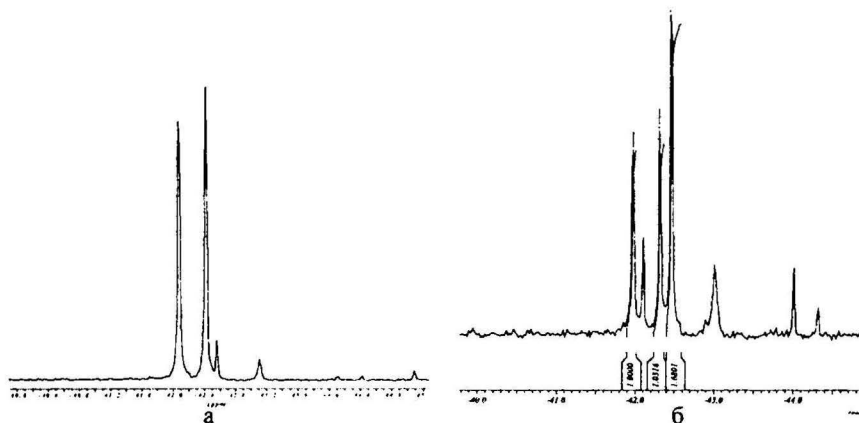


Рисунок 8 – Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (160 МГц, CDCl_3) соединения 19, снятые через 2 часа после смешения (а) и через 40 часов (б)

Действительно, встречным синтезом, в котором была использована рацемическая смесь R- и S- α -метилбензиламина, был получен хиральный коранд 19 с различной конфигурацией атомов углерода в заместителях при двух атомах азота в одном макроцикле (схема 5).



Схема 5 – Встречный синтез соединения 19

Выделенный макроцикл был полностью охарактеризован, включая метод рентгеноструктурного анализа (рисунок 9), что дало нам возможность уверенно говорить об образовании 16-членного макроцикла. Таким образом, было показано, что превращения стереоизомеров 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов протекают как серия нуклеофильных замещений в системе $\text{P-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-P}$.

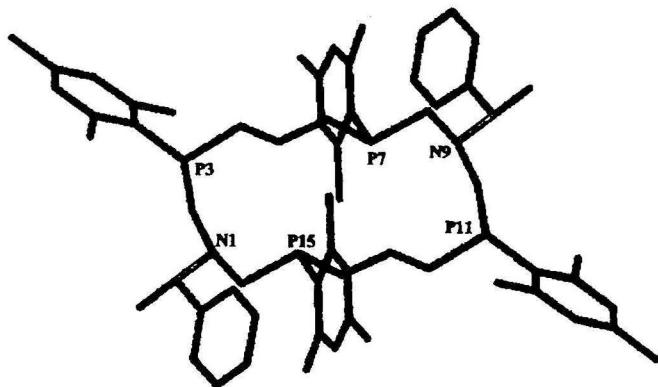


Рисунок 9 – Геометрия молекулы 1,9-(*R,S*)- α -метилбензиламин-3,7,11,15-тетрамезитил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана 19

Лабильность ковалентных связей фрагмента $P-CH_2-N-CH_2-P$ сказывается и на реакциях комплексообразования 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов с йодидом меди (I).

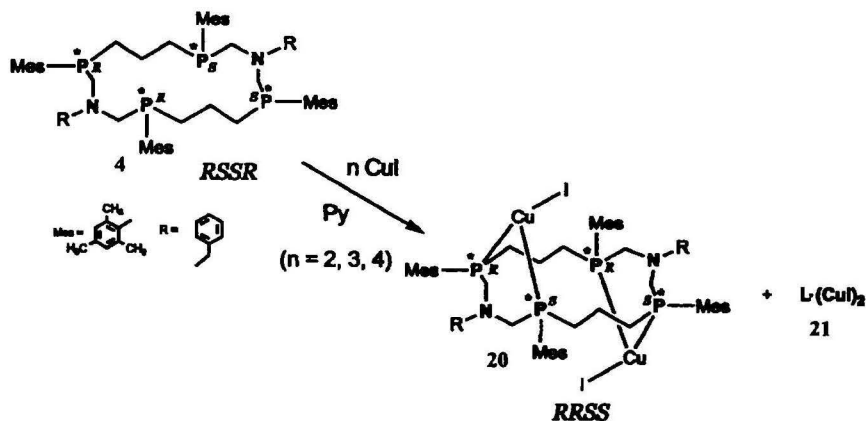


Схема 6 – Реакция комплексообразования соединения 4 с йодидом меди (I)

Реакция макроцикла 4 и двух молей йодида меди (I) в пиридине привела к образованию двух основных продуктов (схема 6). Так, наименее растворимый комплекс 20 был выделен с выходом 26%. В спектрах ЯМР 1H соединения 20 сигналы фиксировались уширенными и усредненными. Однако необходимо заметить, что в спектре отсутствует характерный признак макроциклической структуры – сигнал в области 2.8 м.д. Полученный комплекс 20 был исследован методом рентгеноструктурного анализа. Он показал, что полученный биядер-

ный комплекс — это *RRSS*-изомер лиганда 4. Количество образующегося комплекса 20 близко к содержанию второго по устойчивости изомера макроцикла 4. Вероятно, это свидетельствует о том, что *RRSS*-изомер является вторым по устойчивости компонентом равновесной смеси.

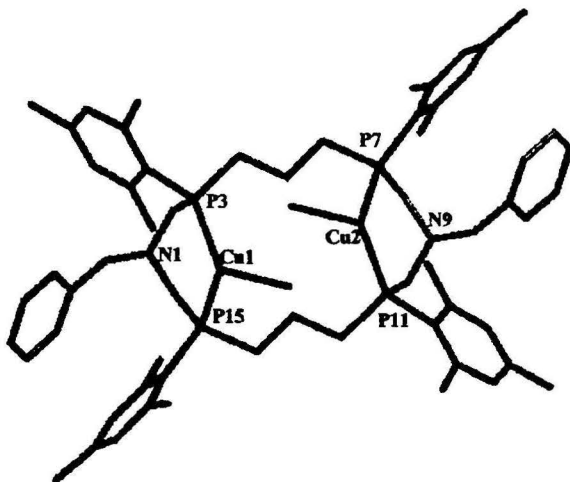


Рисунок 10 — Геометрия молекулы 1,9-дибензил-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана(CuI)₂ 20

Строение макроцикла в комплексе 20 заметно отличается от описанного ранее свободного лиганда (рисунок 10). Так, алифатические мостики между атомами фосфора во фрагменте -P-CH₂-CH₂-CH₂-P- располагаются в плоскости макроцикла, в то время как в свободной молекуле 4 эти цепочки были перпендикулярны плоскости макроцикла, а связи Cu-P направлены по разные стороны от неё. Центральные атомы углерода в алифатических мостиках сближены на расстояние 4.15 Å.

Хелатный цикл -Cu-P-CH₂-N-CH₂-P- имеет конформацию уплощенного кресла. Фрагмент P-CH₂-N-CH₂-P имеет обычное для аминотетрафосфинов строение, что вероятно и объясняет отсутствие характерного для макроциклического соединения сигнала (2.5 м.д.) в спектре ЯМР ¹H.

После отделения кристаллов 20 из фильтрата был выделен порошок соединения 21, являющийся основным продуктом. Все сигналы в спектрах ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C сильно уширены, что свидетельствует о протекании медленных (относительно временной шкалы ЯМР прибора) процессов.

В результате нескольких перекристаллизаций из этого порошка было выделено незначительное количество кристаллов, которые были пригодны для РСА. Выделенные кристаллы 21 представляют собой биядерный комплекс двух восьмичленных лигандов (рисунок 11).

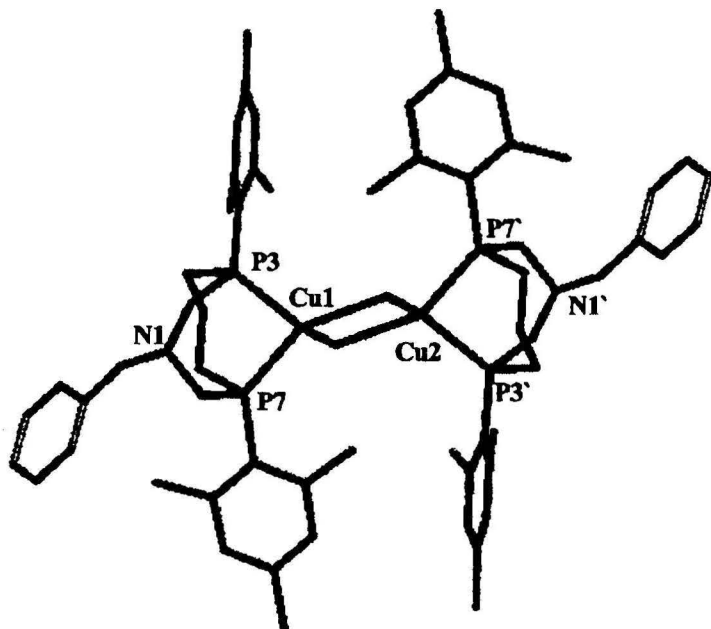


Рисунок 11 – Геометрия комплекса двух 8-членных циклов 21

8-членные циклы находятся в конформации “кресло-ванна”. Один из мезитильных заместителей у атомов фосфора лежит в плоскости макроцикла, а другой перпендикулярен ей. Атом азота имеет уплощенную конфигурацию с суммой валентных углов 355° . Атом меди имеет тетраэдрическую конфигурацию. Увеличение угла $P7-Cu1-I$ по сравнению с $P3-Cu1-I$ (угол $P3-Cu1-P7$ составляет 89.6° , угол $P3-Cu1-I - 102.6^\circ$, а $P7-Cu1-I - 108.2^\circ$) объясняется тем, что мезитильные заместители в молекуле расположены не одинаково, и следовательно, они оказывают различные влияния на атомы меди и йода. Поэтому отличаются и расстояния между атомами меди и фосфора – 2.27 \AA ($P3-Cu1$) и 2.32 \AA ($P7-Cu1$), соответственно.

Удивительно, но комплексообразование рацемической смеси *RRRR*- и *SSSS*-изомеров 18-членного лиганда с двумя эквивалентами йодида меди (I) в пиридине протекает сходным образом, давая единственный продукт 22 который полностью охарактеризован. Комплекс имеет *RRSS*-конфигурацию атомов фосфора в макроцикле (рисунок 12).

В результате комплексообразования происходит кардинальное изменение конфигурации атомов фосфора. Если исходный лиганд представляет собой рацемическую смесь *RRRR*- и *SSSS*-изомеров, то после реакции комплекс имеет *RRSS*-конфигурацию атомов фосфора.

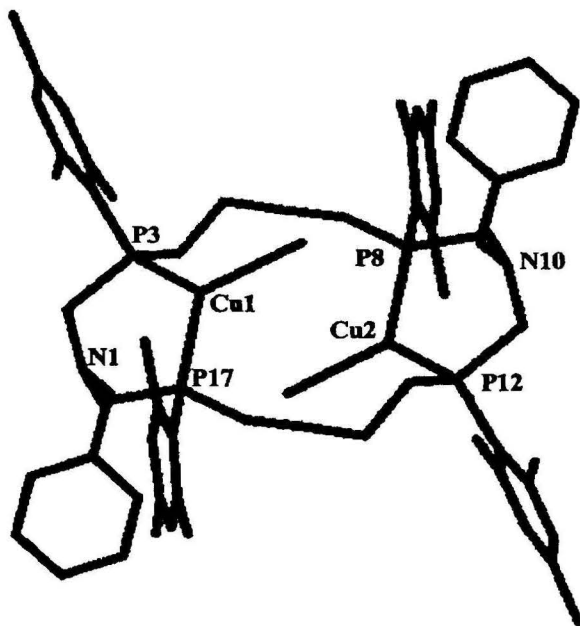


Рисунок 12 – Геометрия комплекса 1, 10-дибензил-3, 8, 12, 17-тетраметил-1, 10-диаза-3, 8, 12, 17-тетрафосфациклогексадекана $(Cu)_2$ 22

Реакция четырех молей йодида меди (I) и 1,9-ди-(2-(2-пиридил)этил)-3,7,11,15-тетраметил-1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадекана 15 привела к необычному тетраядерному комплексу 23, в котором атомы меди координируются не только с атомами фосфора, но и с атомами азота пиридинового заместителя, который за счет длинного алифатического мостика располагается над и под плоскостью макроцикла, а также атомами азота самого макроцикла (рисунок 13). Как и в описанных выше комплексах 20 и 22, выделенный и охарактеризованный комплекс является производным *RRSS*-изомера макроцикла. Это указывает на предпочтительность образования комплексов именно этого изомера, что, вероятно, связано с его термодинамической стабильностью.

В настоящее время описано лишь несколько примеров получения фосфорсодержащих криптандов. Используя подход, основанный на ковалентной самосборке, мы получили новый класс фосфорсодержащих криптандов. Для этого в разработанную трехкомпонентную систему были введены два бифункциональных реагента с пространственным разделением функциональных групп – 1,3-бис(метилфосфино)пропан и ксиллилендиамин соответственно. Оказалось, что реакция приводит к селективному образованию криптандов 24–26 (схема 7).

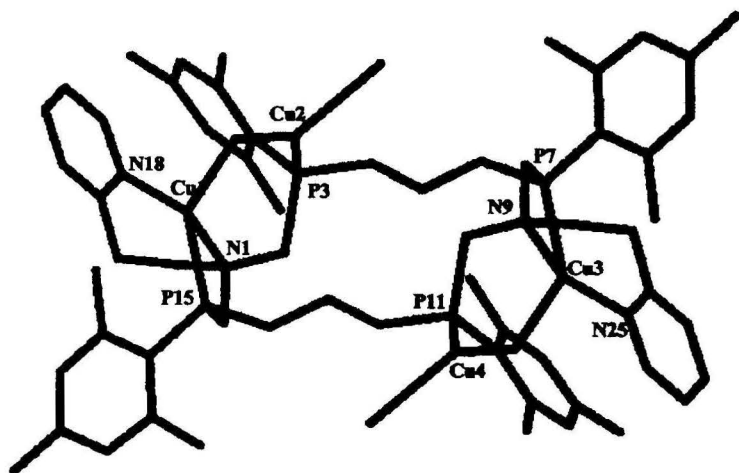


Рисунок 13 – Геометрия комплекса 1, 9-ди-(2-(2-пиридил)этил)-3, 7, 11, 15-тетраметзил-1, 9-диаза-3, 7, 11, 15-тетрафосфациклогексадекана(CuI)₄ 23

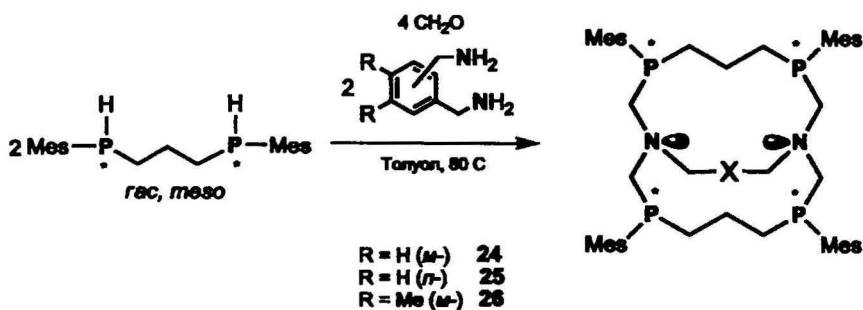


Схема 7 – Синтез криптанов 24-26.

Криптанов 24-26 представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества и хорошо растворимы в органических растворителях (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6). Структура и состав криптанов впервые были установлены методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , элементного анализа и PCA.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений 24-26 наблюдаются два сигнала, расположенные в области, характерной для макроциклов. Присутствие двух сигналов в спектре указывает на попарную неэквивалентность четырех атомов фосфора. Впервые была установлена конфигурация атомов фосфора на основе комплексного анализа и интерпретации спектров ЯМР, включая ^1H - ^{15}N / ^1H - ^{31}P / ^1H - ^{13}C дальнюю протон-углеродную корреляцию, и установлено образование единственного стереоизомера – рацемической смеси, состоящей из энантиомеров с SSSS/RRRR-конфигурацией четырех асимметрических атомов фосфора.

В кристаллическом состоянии криптант **24** представляет собой *эндо*, *эндо*-изомер вследствие того, что НЭП двух узловых атомов азота направлены внутрь макроциклической полости (рисунок 14). НЭП атомов фосфора в двух группах $-\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCH}_2\text{N}-$ направлены аксиально относительно 16-членного макроциклического остова. В каждом фрагменте одна НЭП атома фосфора расположена над плоскостью криптанда, а другая направлена в сторону связывающего «мостика». При этом оба фрагмента представляют инвертированные аналоги друг друга.

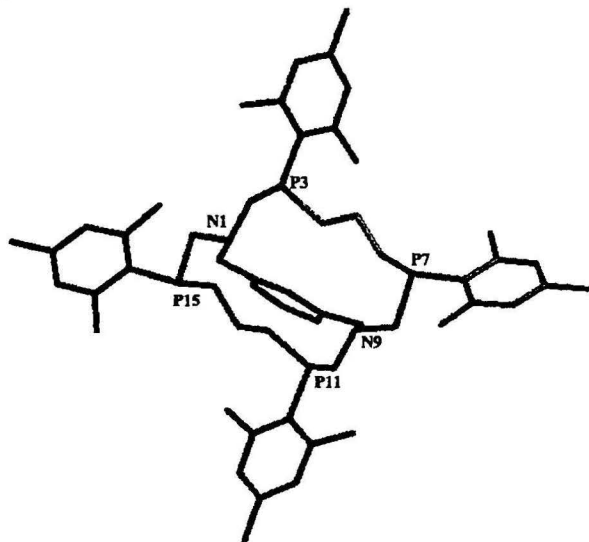


Рисунок 14 – Геометрия молекулы *SSSS/RRRR*-стереоизомера криптанда **24**

«Жесткая» перемычка в криптанте приводит к значительному искажению 16-членного цикла по сравнению с 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканами. Например, если у корандов **4** и **16** расстояние $\text{N1} \cdots \text{N9}$ составляет около 7.4 Å, то в криптанте **24** – 5.0 Å. Искращения проявляются во внутримолекулярных расстояниях, которые в криптанте существенно увеличены для более коротких из них ($\text{P3} \cdots \text{P15}$ / $\text{P7} \cdots \text{P11}$) и уменьшены для более длинных ($\text{P3} \cdots \text{P7}$ / $\text{P11} \cdots \text{P15}$).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан общий метод стереоселективного синтеза новых типов 16-, 18- и 20-членных P,N-содержащих корандов основанный на реакциях самосборки в трехкомпонентной системе α,ω -диарилфосфиноалканов, формальдегида и первичных аминов.

2. Впервые продемонстрирована универсальность предложенного подхода на примере синтеза макроциклов 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканового ряда с алифатическими, функциональнозамещенными и хиральными экзоциклическими заместителями при атомах азота.

3. Обнаружены необычные процессы взаимопревращения стереоизомеров, а также межмолекулярного обмена аминотетильными фрагментами в растворах 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканов. Протекание подобных превращений связано с лабильностью связей в системе $P-CH_2-N-CH_2-P$.

4. Впервые показано, что 1,9-диаза-3,7,11,15-тетрафосфациклогексадеканы в ходе комплексообразования с солями меди (I) могут давать би- и тетраядерные комплексы, а также претерпевать реакции сужения цикла с образованием комплексов 1,3,7-азадифосфациклооктанов.

5. Установлено, что в трехкомпонентной системе вторичный дифосфин – формальдегид – *мета-/пара*-ксилилендиамин в результате ковалентной самосборки образуется новый класс P,N -содержащих криптанов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Naumov, R. N. *Synthesis of novel chiral macrocyclic tetraphosphine – 1,9-di-R,R'(and S,S')-α-methylbenzyl-3,7,11,15-tetramesityl-1,9-diaza-3,7,11,15-(RSSR)-tetraphosphacyclohexadecane* / Naumov R.N., Karasik A.A., Kanunnikov K.B., Kozlov A.V., Latypov Sh.K., Domasevich K.V., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. // *Mendelev Comm.*, 2008, 18, 1, p. 80-81;

2. Naumov, R. N. *The first example of stereoselective self-assembly of a cryptand containing four asymmetric intracyclic phosphane groups* / Naumov, R.N., Kozlov, A.V., Kanunnikov, K.B., Gómez-Ruiz, S., Hey-Hawkins, E., Latypov, Sh.K., Karasik A.A. and Sinyashin O.G. // *Tetrahedron Letters*, 2010, 51, p.1034–1037.

3. Kanunnikov, K.B. *Stereoselective Synthesis of Novel 18- and 20-Membered P,N-Containing Macrocyclic Phosphine Ligands*. Kanunnikov, K.B., Naumov, R.N., Karasik, A.A., Hey-Hawkins, E. and Sinyashin, O.G. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2011, 186, 4, p.888-890.

4. Naumov, R. N. *The first chiral representative of the 1,9-diaza-3,7,11,15-tetraphosphacyclohexadecanes* / Naumov, R.N., Karasik, A.A., Kanunnikov, K.B., Kozlov, A.V., Latypov, Sh.K., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Sinyashin, O.G. // Abstracts of IV international symposium “Design and synthesis of supramolecular architectures” May 13-17, Kazan, 2006. P. 125.

5. Naumov, R. N. *Reaction Of Bis(Arylphosphino)Alkanes, Formaldehyde And Benzylamines – A Novel Stereoselective Method For Synthesis Of Phosphorus-Containing Macrocycles And Cryptandes With Specified Properties* / Naumov, R.N., Karasik, A.A., Kanunnikov, K.B., Kozlov, A.B., Latypov, S.K., Krivolapov, D.B., Litvinov, I.A., Gómez-Ruiz, S., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Sinyashin, O.G. //

Book of abstracts XV-th International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, May 25-30, 2008, Saint-Petersburg, Russia, P. 63

6. **Karasik, A.A.** *Synthesis and distinctive features of transition metal complex formation of novel P,N-macrocycles and cryptands* / Karasik, A.A., Naumov, R.N., Kanunnikov, K.B., and Sinyashin, O.G. // Book of abstracts International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 2-8, 2008, N. Novgorod, Russia, P. S. 11.

7. **Канунников, К.Б.** *Первый пример стереоселективного синтеза криптанда, содержащего четыре асимметрических внутрициклических фосфиногруппы* / Канунников К.Б., Наумов Р.Н., Карасик А.А., Козлов А.В., Латыпов Ш.К., Синяшин О.Г., Гомес-Руис С., Хей-Хокинс Е. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 15-19 июня 2009 г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С.289.

8. **Karasik, A.A.** *Novel P,N-containing cyclophanes, corands and cryptands and their transition metal and "host-guest" complexes* / Karasik, A.A., Balueva, A.S., Naumov, R.N., Ignat'eva, S.N., Kanunnikov, K.B., Musina, E.I., Sinyasin, O.G. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 15-19 июня 2009 г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С.210.

9. **Karasik, A.A.** *Novel Complexes Of Cyclic And Macrocyclic Aminomethylphosphines With Transition Metals* / Karasik, A., Musina, E., Balueva, A., Ignat'eva, S., Kanunnikov, K., Strel'nik, I., Naumov, R., Naumova, O., Hey-Hawkins, E., Sinyashin, O. // Book of abstracts International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, September 3-9, 2010, N. Novgorod, Russia, S.12.




Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
Издательства Казанского университета
Тираж 100. Заказ 119/10

420008, г.Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел.: (843) 233-73-59, 292-65-60

